

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-106163
(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl. G03F 7/075
G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/028
G03F 7/032

(21)Application number : 06-240014 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 04.10.1994 (72)Inventor : SASAKI SHIYOUICHI
TACHIKI SHIGEO
KOBAYASHI YUJI
AKAHORI SATOHIKO
YAMAZAKI KOJI
SATO TSUTOMU
KIMURA YOICHI

(54) COLORED IMAGE FORMING MATERIAL, PRODUCTION OF PHOTOSENSITIVE LIQUID, PHOTOSENSITIVE ELEMENT AND COLOR FILTER USING THE SAME AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colored image forming material having remarkably improved adhesion to a substrate, immune to the environment at the time of exposure and having satisfactory photosensitivity and to produce a photosensitive liq., a photosensitive element and a color filter using the colored image forming material.

CONSTITUTION: This colored image forming material contains a resin having an acid value of 20-300 and a wt. average mol.wt. of 1,500-200,000, a pigment, a monomer having two or more photopolymerizable unsatd. bonds in each molecule, a photopolymn. initiator, a silane coupling agent having a vinylbenzylamino group and a trimethoxy group in each molecule and a silane coupling agent having a methacryl-oxypropyl group and a trimethoxy group in each molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-106163

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 0 1			
G 0 2 B 5/20	1 0 1			
G 0 3 F 7/004	5 0 5			
7/027	5 0 2			
7/028				

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-240014

(22) 出願日 平成6年(1994)10月4日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 佐々木 晶市

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 立木 繁雄

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 小林 雄二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルター

(57) 【要約】

【目的】 基板への密着性を著しく向上させ、露光時の環境に影響を受けず、良好な感光性を有する着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供する。

【構成】 (a) 酸価が20~300、重量平均分子量が1,500~200,000の樹脂、(b) 顔料、

(c) 光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) 分子内にビニルペンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤と分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤を含んでなる着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルター。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸価が20～300、重量平均分子量が1,500～200,000の樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) 分子内にビニルベンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤と分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤を含んでなる着色画像形成材料。

【請求項2】 請求項1記載の着色画像形成材料と有機溶剤を含む感光液。 10

【請求項3】 請求項1記載の着色画像形成材料を含む層及び支持体フィルムを有する感光性エレメント。

【請求項4】 さらに、剥離可能なカバーフィルムを着色画像形成材料を含む層の上に積層してなる請求項3記載の感光性エレメント。

【請求項5】 請求項1記載の着色画像形成材料の膜を基板上に形成し、活性光線を画像上に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色の着色画像形成材料について繰り返し行い、画素を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造法。 20

【請求項6】 異なった複数の色が、赤、緑及び青である請求項5記載のカラーフィルターの製造法。

【請求項7】 請求項5又は6記載の製造法により製造されたカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターに関する。 30

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶表示デバイス、センサー及び色分解デバイス等にカラーフィルターが多用されている。このカラーフィルターの製造法として、従来は、染色可能な樹脂、例えば天然のゼラチンやカゼインをパターンニングし、そこに、主に染料を用いて染色し、画素を得るという方法がとられていた。しかし、この方法で得た画素は、材料からの制約で、耐熱性、耐光性が低いという問題があった。そこで、最近、耐熱性及び耐光性を改良する目的で、顔料を分散した感光材料を用いる方法が注目され、多くの検討が行われるようになった。この方法によれば、製法も簡略化され、得られたカラーフィルターも安定で、寿命の長いものになることが知られている。しかし一方、基板上に画素を形成する際に、顔料を含んだ感光性の膜の基板への密着性が低いために、現像時に画素が剥離するという問題があった。そこで、従来から、シランカップリング剤を組成物に添加して密着性の向上を図ってきたが、一般的なシランカップリング剤を単独で用いた場合、安定性が低く、特に高温下での 50

2

露光では、効力を失い、画像パターンが得られないことが知られていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、顔料を分散した感光材料の問題点である基板への密着性を著しく向上させ、しかも、露光時の環境に影響を受けず、良好な感光性を有する着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメント、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のシランカップリング剤を組み合わせる用いることにより、基板への感光材料の密着性を向上させ、かつ、その効力を長期に渡って持続させられることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、

(a) 酸価が20～300、重量平均分子量が1,500～200,000の樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) 分子内にビニルベンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤と分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤を含んでなる着色画像形成材料、その着色画像形成材料と有機溶剤を含む感光液並びにその着色画像形成材料を含む層及び支持体フィルムを有する感光性エレメントに関する。また、本発明は、前記着色画像形成材料の膜を基板上に形成し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去する工程を、異なった複数の色の前記着色画像形成材料について繰り返し行い、画素を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造法及びその製造法により製造されたカラーフィルターに関する。

【0005】 以下、本発明について詳述する。(a) 成分である酸価が20～300、重量平均分子量が1,500～200,000の樹脂は、酸価及び重量平均分子量がこの範囲に入っていれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有重合性モノマーと(メタ)アクリル酸エステル、スチレン等の重合性モノマーとの共重合体が代表的なものとして挙げられる。また、(a) 成分の樹脂は、光重合性不飽和結合を有するものであってもよい。かかる樹脂としては、高酸価カルボキシル基含有樹脂にグリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物やアリルアルコール、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート等の不飽和アルコールを反応させた樹脂、水酸基を有するカルボキシル基含有樹脂に遊離イソシアネート基含有不飽和化合物を反応させた樹脂、エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応物に多塩基酸無水物を反応させた樹脂、共役ジエン重合体や共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応物に水酸基含有重

合性モノマーを反応させた樹脂等が代表的な樹脂として挙げられる。

【0006】(a)成分の樹脂の酸価は20~300、好ましくは40~200、より好ましくは60~150の範囲とされる。酸価が20未満では、アルカリ現像性が低下し、また、300を超えると画像パターン形状が不鮮明となる。また、(a)成分の樹脂の重量平均分子量は1,500~200,000、好ましくは5,000~100,000、より好ましくは、10,000~50,000の範囲とされる。重量平均分子量が1,500未満では、顔料の分散安定性が乏しくなり、また、200,000を超えると、感光液にしたときの粘度が高くなり、スピコートする際の塗布性が低下する。(a)成分の樹脂の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して、10~85重量%とすることが好ましく、20~60重量%とすることがより好ましく、25~50重量%とすることが特に好ましい。この使用量が10重量%未満では、顔料の分散安定性が低下する傾向があり、85重量%を超えると、感光液にしたときの粘度が高くなり、スピコートする際の塗布性が低下する傾向がある。

【0007】次に、(b)成分の顔料について説明する。顔料には無機顔料と有機顔料があるが、色調の豊富さ等から黒色のカーボンブラック(無機顔料)と有機顔料が好ましい。有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、インジゴ系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系、メチン・アゾメチン系、イソインドリノン系等が挙げられる。

【0008】本発明の着色画像形成材料をカラーフィルターに適用する場合には、赤、緑、青及び黒色等の着色画像に適した各顔料系が用いられる。赤色の着色画像には、単一の赤色顔料系を用いてもよいし、黄色顔料系を赤色顔料系に混合して調色を行ってもよい。赤色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントレッド9、123、155、168、177、180、217、220、224等が挙げられる。また、黄色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントイエロー20、24、83、93、109、110、117、125、139、147、154等が挙げられる。これらの赤色及び黄色顔料は、それぞれ2種以上を混合して用いることもできる。また、赤色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、黄色顔料系は赤色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0009】緑色の着色画像には、単一の緑色顔料系を用いてもよいし、上記の黄色顔料系を緑色顔料系に混合して調色を行ってもよい。緑色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントグリーン7、36、37等が挙げられる。これらの緑色及び黄色顔料は、それぞれ2種以上を混合して用いることもできる。

また、緑色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、黄色顔料系は緑色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。

【0010】青色の着色画像には、単一の青色顔料系を用いてもよいし、紫色顔料系を青色顔料系に混合して調色を行ってもよい。青色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントブルー15、15:3、15:4、15:6、22、60等が挙げられる。また、紫色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名で、ピグメントバイオレット19、23、29、37、50等が挙げられる。これらの青色及び紫色顔料は、それぞれ2種以上を混合して用いることもできる。また、青色顔料系と紫色顔料系を混合して用いる場合には、紫色顔料系は青色顔料系と紫色顔料系の総量100重量部に対して、50重量部以下で用いることが好ましい。黒色の着色画像には、例えば、カーボンブラック、チタンカーボン、黒鉄、二酸化マンガンの黒色画像が用いられる。

【0011】本発明における(b)成分の顔料の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して、5~50重量%とすることが好ましく、10~40重量%とすることがより好ましく、15~30重量%とすることが特に好ましい。この使用量が5重量%未満では画像の色濃度が低くなる傾向があり、また、50重量%を超えると、光感度が低下する傾向がある。

【0012】本発明における(c)成分の光重合性不飽和結合を分子内に2つ以上有するモノマーとしては、例えば、EO変性ビスフェノールAジアクリレート(ここで、EOはエチレンオキシドを意味する。以下も同じ)、ECH変性ビスフェノールAジアクリレート(ここで、ECHはエピクロロヒドリンを意味する。以下も同じ)、ビスフェノールAジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレンジグリコールジアクリレート、ジエチレンジグリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性リン酸ジアクリレート、ECH変性フタル酸ジアクリレート、ポリエチレンジグリコール400ジアクリレート、ポリプロピレンジグリコール400ジメタクリレート、テトラエチレンジグリコールジアクリレート、ECH変性1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(ここで、POはプロピレンオキシドを意味する。以下も同じ)、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトール

テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等が挙げられる。これらのモノマーは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いられる。

【0013】本発明における(c)成分のモノマーの使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して、2~50重量%とすることが好ましく、5~40重量%とすることがより好ましく、10~30重量%とすることが特に好ましい。モノマーの使用量が2重量%未満では、光感度が低い傾向があり、50重量%を超えると、顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

【0014】本発明における(d)成分の光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N、N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン、t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらの光開始剤は単独で又は2種類以上を組み合わせ用いられる。

【0015】本発明における(d)成分の光開始剤の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して、0.01~20重量%とすることが好ましく、2~15重量%とすることがより好ましく、5~10重量%とすることが特に好ましい。この使用量が0.01重量%未満では、光感度が低くなる傾向があり、また、20重量%を超えると、密着性が低下する傾向がある。

【0016】本発明における(e)成分について説明する。分子内にビニルベンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤としては、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等が挙げられる。分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これら(e)成分以外のシランカップリング剤を用いることができ、そのようなものとしては、ビニルトリエトキシシ

ラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いられる。

【0017】本発明における(e)成分は、分子内にビニルベンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤と分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤を組み合わせ使用することが特徴である。

【0018】本発明における(e)成分((e)成分以外のシランカップリング剤を用いる場合は、それも含めて)の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対し、0.2~20重量%とすることが好ましく、0.5~15重量%とすることが、より好ましく、1.0~10重量%とすることが特に好ましい。この使用量が、0.2重量%未満では、密着性向上の効果が不充分となる傾向があり、また、20重量%を超えると着色画像形成の際に未露光部の膜が剥離せずに、良好な画像パターンが得られなくなる傾向がある。

【0019】本発明における(e)成分のシランカップリング剤中の、分子内にビニルベンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤と分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤の併用比率(重量比)は、15:85~80:20とすることが好ましく、25:75~70:30とすることがより好ましく、40:60~60:40とすることが特に好ましい。この併用比率がこの範囲を外れるとシランカップリング剤の併用効果がなくなり、密着性が不充分となる傾向がある。

【0020】(e)成分以外のシランカップリング剤を用いる場合、(e)成分である分子内にビニルベンジルアミノ基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤と分子内にメタクリロキシプロピル基及びトリメトキシ基を有するシランカップリング剤の使用量は、

(e)成分と(e)成分以外のシランカップリング剤の総量に対し、75重量%以上とすることが好ましく、85重量%以上とすることがより好ましく、90重量%以上とすることが特に好ましい。この使用量が、75重量%未満では、密着性が不充分となる傾向がある。

【0021】本発明の着色画像形成材料には、必須成分である(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分以外に、暗反応を抑制するためのヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、t-ブ

チルカテコール等の熱重合禁止剤、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系等の界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を必要に応じて適宜使用することができる。本発明の着色画像形成材料は、適当な有機溶剤を加えて感光液とし、これを基板に直接塗布するか、もしくはいったん、支持体に塗布したのち基板にラミネートするなどして、基板上に膜として形成される。その後、露光、現像を行い、目的の画像パターンを得ることができる。次に、本発明の着色画像形成材料を感光液とする方法について以下に説明する。

【0022】まず(b)成分の顔料を分散させる必要がある。この方法としては通常、(a)成分の樹脂及び顔料を有機溶剤と混合し、この混合物を超音波分散機、三本ロール、ボールミル、サンドミル、ピーズミル、ホモジナイザー、ニーダー等の分散/混練装置を用いて行うことができる。このときに用いる有機溶剤としては特に制限はなく、例えば、ケトン系、セロソルブ系、アルコール系、芳香族系等が挙げられる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチロセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチロセロソルブアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチルー3-メトキシブタノール、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、N-メチルー2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチルー2-ピロリドン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等の有機溶剤が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせで使用される。

【0023】この際、ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤などの顔料分散剤、アントラキノン系、ペリレン系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機色素にカルボキシル基、スルホン酸塩基、カルボン酸アミド基、水酸基等の置換基を導入した有機色素の誘導体などを加えると、顔料の分散性や分散安定性が良好になり好ましい。これら顔料分散剤や有機色素の誘導体は、顔料100重量部に対して50重量部以下で用いることが好ましい。また、顔料分

散時に(c)、(d)及び(e)成分を加えてもよく、顔料分散後に(c)、(d)及び(e)成分を加えてもよい。

【0024】(a)成分の樹脂は、全量を分散時に顔料と共に用いてもよく、樹脂の一部を分散後に加えてもよい。ただし、樹脂は顔料100重量部に対して、分散時に少なくとも20重量部以上用いることが好ましい。20重量部未満では顔料の分散安定性が低下する傾向がある。同様に有機溶剤も顔料の分散時に全量用いてもよく、有機溶剤の一部を分散後に加えてもよい。ただし、有機溶剤は分散時の顔料及び樹脂の全量100重量部に対して、分散時に、少なくとも100重量部以上用いることが好ましい。100重量部未満では、分散時の粘度が高すぎて、特にボールミル、サンドミル、ピーズミル等で分散する場合には分散が困難になる可能性がある。また、有機溶剤は、感光液中の(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分を含む全固形分が5~40重量%の範囲になるよう用いられることが好ましい。

【0025】次にこのようにして得られた感光液を基板に直接塗布する場合には、例えば、ロールコーター塗布、スピンコーター塗布、スプレー塗布、ホエラー塗布、ディップコーター塗布、カーテンフローコーター塗布、ワイヤーバーコーター塗布、グラビアコーター塗布、エアナイフコーター塗布などにより行われる。この際に用いる基板としては、用途により選択されるが、例えば、白板ガラス、青板ガラス、シリカコート青板ガラス等の透明ガラス基板、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂製シート、フィルム又は基板、アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板、その他セラミック基板、光電変換素子を有する半導体基板などが挙げられる。塗布後、通常、50~130℃の温度で1~30分間乾燥して膜を得ることができる。

【0026】一方、感光液を基板に直接塗布せずに、いったん支持体上に塗布乾燥し、着色画像形成材料を含む層(この層の厚さは、通常0.1~300μm、好ましくは0.2~30μm、より好ましくは0.2~5μmである)を形成して感光性エレメントとし、これを基板にラミネートするなどして、基板表面に膜として形成することもできる。支持体に感光液を塗布する方法としては、ナイフコーター塗布、グラビアコーター塗布、ロールコーター塗布、スプレーコーター塗布等で行うことができる。この際に用いられる支持体としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等のフィルムが挙げられる。塗布したのち、上記と同様に、通常、50~130℃の温度で1~30分間乾燥して膜を得ることができる。更に膜の表面に塵が付着するのを防ぐ等の目的で、膜の表面に剥離可能なカバーフィルムを積層することが望ましい。剥離可能なカバーフィルムと

しては、例えば、ポリエチレンフィルム、テフロンフィルム、ポリプロピレンフィルム、表面処理した紙等があり、カバーフィルムを剥離するときに膜と支持体との接着力よりも膜とカバーフィルムとの接着力がより小さいものであればよい。

【0027】このようにして得られた感光性エレメントを基板上にラミネートする方法としては、基板と本発明の着色画像形成材料を含む層を重ね合わせながら、加熱圧着することが好ましい。この場合、雰囲気は常圧でも減圧下でもよい。このようにして基板表面に形成した本発明の着色画像形成材料を含む膜の厚みは、用途によって適宜定まるが、通常、0.1～300 μ mの範囲で使用される。また、カラーフィルターに用いる場合には、通常、0.2～5 μ mの範囲で使用される。

【0028】次に画像パターンを形成する方法について説明する。上記の方法で得られた基板の膜に、活性光線を画像状に照射し、露光部の膜を硬化させる。この際、感光性エレメントを用いて膜を形成した場合には、支持体をつけたまま上から露光してもよく、いったん支持体を剥離したのち露光してもよい。また、基板に直接感光液を塗布して膜を形成した場合でも、その膜の表面にポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を0.5～30 μ mの厚みで形成し、その上から露光してもよい。活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、超高压水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンガスステンランプ、可視光レーザー等が好ましく用いられる。これらの光源を用いてフォトマスクを介したパターン露光や走査による直接描画などにより画像状に活性光線が照射される。

【0029】続いて現像工程、すなわち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリや、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシaid、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン等の有機塩基や塩を含む水溶液を吹きつけるか、水溶液に浸漬するなどして、未露光部を除去し、画像に対応した硬化膜の着色画像パターンを得ることができる。この際、支持体を付けたまま露光した場合には、支持体を剥離したのち、現像を行う。現像後、更に、着色画像パターンを高圧水銀灯等を用いて0.5～5J/cm²の光量を後露光するか、60～200℃の温度で1～60分間、後加熱をすると、画像パターンはより強固になり好ましい。

【0030】液晶表示素子に用いるカラーフィルターの作製法を例示すると、ガラス基板上に本発明になる着色画像形成材料を用いて、前記した方法を繰り返して行うことにより、赤、緑、青等の着色画素を形成したのち、この着色画素間のすき間に、黒色の着色画像をブラックマトリックスとして形成する方法や、先にクロム蒸着や黒色の着色画像等によりブラックマトリックスを形成

後、上記と同様に、赤、緑、青等の着色画素を形成してカラーフィルターを作製する方法などがある。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

合成例1

メチルメタクリレート42g、ブチルアクリレート33g、アクリル酸25g及びアゾビスイソブチロニトリル2gからなる混合液を、窒素ガス雰囲気下で110℃に保温したプロピレングリコールモノメチルエーテル90g中に2時間かけて滴下した。滴下後、攪拌しながら3時間保温し、その後、アゾビスジメチルバレロニトリル1g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル12gからなる混合液を20分間かけて滴下し、さらに攪拌しながら4時間保温して、高酸価アクリル樹脂（酸価193）溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート24g、ハイドロキノン0.1g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.8gを加えて空気を吹き込みながら105℃で6時間反応させて、光重合性不飽和基を有する樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は88、重量平均分子量は45,000であった。樹脂溶液の固形分は55重量%であった。

【0032】実施例1

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液73g（固形分40g）、(b)成分として、カラーインデックス名で、ピグメントレッド177を25g及びピグメントイエロー139を5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル167gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液200gに、上記の樹脂溶液24g（固形分13g）、(c)成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート27g、(d)成分としてベンゾフェノン6g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン2g、(e)成分として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン(株)製、商品名KBM-503）1.5g、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩（東レ・ダウコーニングシリコン(株)製、商品名SZ-6032）1.5g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル280gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。この感光液を、ガラス基板（コーニング社製、商品名7059）上にスピンコート法により塗布し、更に80℃、5分の乾燥を行い、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。得られた膜に、ネガマスクを通して超高压水銀灯により、画像状に150mJ/cm²の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを6重量%含む水溶液により現像を行った。得られた赤色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0033】実施例2

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液110g（固形分60g）、(b)成分として、カラー

インデックス名で、ピグメントグリーン36を22g及びピグメントイエロー83を8gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液220gに、

(c)成分としてペンタエリスリトールテトラアクリレート35g、(d)成分としてベンゾフェノン6g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン3g、(e)成分として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)製、商品名KBM-503)0.5g、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩(東レ・ダウコーニングシリコン(株)製、商品名SZ-6032)0.7g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル125gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。この感光液を実施例1と同様にガラス基板上に塗布、乾燥し、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。得られた膜に、実施例1と同様な方法及び条件で露光、現像を行った。得られた緑色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0034】実施例3

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液36g(固形分20g)、(b)成分として、カラーインデックス名で、ピグメントブルー15:6を24g及びピグメントバイオレット23を1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液140gに、上記の樹脂溶液70g(固形分38.5g)、

(c)成分として1,4-ブタンジオールジアクリレート35g、(d)成分としてベンゾフェノン6g、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン2g、(e)成分として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)製、商品名KBM-503)3g、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩(東レ・ダウコーニングシリコン(株)製、商品名SZ-6032)2g、ビニルトリエトキシシラン(チッソ(株)製、商品名S220)0.5g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル230gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。この感光液を、実施例1と同様にガラス基板上に塗布、乾燥し、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。得られた膜に、実施例1と同様な方法及び条件で露光及び現像を行った。得られた青色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0035】実施例4

実施例1で得られた感光液を、厚さ6 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、グラビアコート法により塗布し、100℃、2分の乾燥により、膜厚2.0 μ mの着色画像形成材料を含む層を形成し、その上に厚さ40 μ mのポリエチレンフィルムで被覆して感光性エ

レンフィルムを剥がした後、実施例1で用いたものと同様のガラス基板上に、ラミネートした。ラミネート条件は、ガラス基板温度40℃、ラミネートロール温度110℃、ラミネート圧力3.5kgf/cm²、ラミネート速度1.5m/minで行った。次に、ネガマスクを通して、ポリエチレンテレフタレートフィルム上から超高圧水銀灯により画像状に60mJ/cm²の露光を行い、次いで、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例1と同様な方法及び条件で現像を行った。得られた赤色の画像パターンについて、評価結果を表1に示す。

【0036】実施例5

クロム蒸着によりブラックマトリックスを形成した実施例1で用いたガラス基板上に、実施例1と同様な方法及び条件で赤色の画像パターンを形成した後、150℃で10分間の後加熱を行った。次いで、その基板を用いて、実施例2と同様な方法及び条件で、赤色画像パターンの隣に緑色の画像パターンを形成した。その後、150℃で10分間の後加熱を行った。次いで、その基板を用いて、実施例3と同様な方法及び条件で、緑色画像パターンの隣に青色の画像パターンを形成した。その後、150℃で10分間の後加熱を行った。以上により、1つの画素が、30 μ m×100 μ mの赤、緑及び青色の三色からなるモザイク状に画素が並んだカラーフィルターを作製した。

【0037】実施例6

クロム蒸着によりブラックマトリックスを形成した実施例1で用いたガラス基板上に、実施例4と同様な方法及び条件で赤色の画像パターンを形成した後、150℃で10分間の後加熱を行った。次いで実施例2で得られた感光液を用いて、実施例4と同様な方法及び条件で、感光性エレメントを作製した。この感光性エレメントを上記の基板上に実施例4と同様な方法及び条件でラミネートし、さらに露光を行い、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例2と同様な方法及び条件で現像を行い、赤色画像パターンの隣に緑色の画像パターンを形成した。その後、150℃で10分間の後加熱を行った。次いで、実施例3で得られた感光液を用いて、実施例4と同様な方法及び条件で、感光性エレメントを作製した。この感光性エレメントを上記の基板上に実施例4と同様な方法及び条件でラミネートし、さらに露光を行い、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、実施例3と同様な方法及び条件で現像を行い、緑色画像パターンの隣に青色の画像パターンを形成した。その後、150℃で10分間の後加熱を行った。以上により、1つの画素が、30 μ m×100 μ mの赤、緑及び青色の三色からなるモザイク状に画素が並んだカラーフィルターを作製した。

【0038】比較例1

実施例1の中で(e)成分を用いない以外は、実施例1と同様な組成及び方法、条件で感光液を得た。この感光

液を用いて、実施例1と同様な方法及び条件で膜厚2.0 μm の膜を形成し、更に露光及び現像を行った。結果を表1に示す。

【0039】比較例2

実施例1の中で(e)成分の特定のシランカップリング剤を組み合わせる代わりに、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)*

*製、商品名KBM-503)を単独で3g用いる以外は、実施例1と同様な組成及び方法、条件で感光液を得た。この感光液を用いて、実施例1と同様な方法及び条件で膜厚2.0 μm の膜を形成し、更に、露光及び現像を行った。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

表1 評価結果

		膜の ¹⁾ 密着性	感 光 性			
			露光時の湿度：40%RH		露光時の湿度：80%RH	
			光感度 ²⁾ (段)	解 像 度 (μm)	光感度 ²⁾ (段)	解 像 度 (μm)
実 施 例	1	100/100	6	20	6	20
	2	100/100	7	20	7	20
	3	100/100	8	20	8	20
比 較 例	1	0/100	1未満	画像パターンが 剥離し測定不可	1未満	画像パターンが 剥離し測定不可
	2	70/100	3	200	1未満	画像パターンが 剥離し測定不可

- 1) カッターにより1mm角のます目100個を形成し、セロテープによる引き剥がしテスト、剥離せずに残ったます目の数で密着性を評価
2) 光学密度0.05を1段目とし、1段ごとに光学密度が0.15ずつ増加する21段のST(ステップタブレット)を用いて評価

【0041】表1から、本発明における(e)成分の密着性を向上する物質であるシランカップリング剤を全く加えない場合(比較例1)、膜の密着性は極めて悪い。そのために、現像時に画像パターンが剥離し、画像が得られないことが分かる。また、シランカップリング剤を単独で加えた場合(比較例2)膜の密着性は比較例1に比べて向上するが完全ではない。そのために、現像により得られた画像パターンは細線が剥離し、広い巾の画像パターンのみが残存するために、解像度が低い結果になった。また、高温下で露光を行った場合には、画像パターンはすべて剥離し、画像が得られないことが分かった。

【0042】それに対し、本発明の範囲内で、(e)成分の特定のシランカップリング剤を組み合わせる使用した実施例1、2及び3の場合は、膜の密着性を大幅に向上させることができ、光感度、高解像度の画像パターンを得ることができる。また、比較例2の場合と異なり、

高温下でも感光性の低下は見られなかった。一方、実施例4に示した感光性エレメントを用いた場合には、光感度がより向上し、60mJ/cm²の露光量でも、実施例1の場合と同様な光感度と解像度を示した。このように、従来になく特性良好な着色画像形成材料を用いて作成したカラーフィルター(実施例5及び6)は、いずれも消偏性が500以上と光学特性に優れ、画像表示素子として有効であることを確認した。

【0043】

【発明の効果】本発明の着色画像形成材料、これを用いた感光液、感光性エレメントは、基板への密着性を著しく向上させ、しかも、露光時の環境に影響を受けず、良好な感光性を維持できる優れたものである。また、これらの感光液や感光性エレメントを用いる本発明のカラーフィルターの製造法により製造したカラーフィルターは、光学特性の優れた画像表示素子として用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03F 7/032

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 赤堀 聡彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 山崎 浩二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 佐藤 勉
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72)発明者 木村 陽一
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内